

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE



In re application of :

Kazuyuki NITTA et al. :

Serial No. [NEW] :

Attn: Application Branch

Filed August 14, 2001 :

Attorney Docket No. 2001-1143

POSITIVE-WORKING PHOTORESIST
COMPOSITION AND RESIST
PATTERNING METHOD USING SAME :

THE COMMISSIONER IS AUTHORIZED
TO CHARGE ANY DEFICIENCY IN THE
FEE FOR THIS PAPER TO DEPOSIT
ACCOUNT NO. 23-0975.

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Assistant Commissioner for Patents,
Washington, DC 20231

Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2000-264529, filed August 31, 2000, as acknowledged in the Declaration of this application.

A certified copy of said Japanese Patent Application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Kazuyuki NITTA et al.

By Matthew Jacob
Matthew Jacob
Registration No. 25,154
Attorney for Applicants

MJ/pjm
Washington, D.C. 20006-1021
Telephone (202) 721-8200
Facsimile (202) 721-8250
August 14, 2001

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 8月31日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-264529

出 願 人

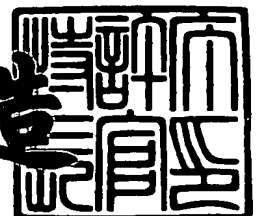
Applicant(s):

東京応化工業株式会社

2001年 5月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3050492

【書類名】 特許願

【整理番号】 PTOK00-010

【提出日】 平成12年 8月31日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造殿

【国際特許分類】 G03F 7/039

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 新田 和行

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 佐藤 和史

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 川名 大助

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 嶋谷 聡

【特許出願人】

【識別番号】 000220239

【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代表者】 横田 晃

【代理人】

【識別番号】 100071825

【弁理士】

【氏名又は名称】 阿形 明

【選任した代理人】

【識別番号】 100095153

【弁理士】

【氏名又は名称】 水口 崇敏

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033547

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物及びそれに用いたレジストパターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) その中に存在するフェノール性水酸基若しくはカルボキシル基の少なくとも一部の水素原子が酸解離性基で置換されたヒドロキシスチレン系共重合体の少なくとも 1 種からなる基材樹脂成分、(B) 放射線の照射により酸を発生する化合物、(C) 架橋性ジビニルエーテル化合物、(D) 炭素原子と酸素原子と水素原子のみから構成された有機カルボン酸及び(E) 有機アミンを含有してなるポジ型レジスト組成物。

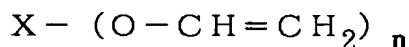
【請求項 2】 (A) 成分 1 0 0 質量部当り、(C) 成分 0. 1 ~ 2 5 質量部、(D) 成分 0. 0 1 ~ 5 質量部及び(E) 成分 0. 0 1 ~ 1 質量部含有する請求項 1 記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 3】 (A) 成分の酸解離性基が低級アルコキシアルキル基、第三級アルコキシカルボニル基、第三級アルコキシカルボニルアルキル基、第三級アルキル基及び環状エーテル基の中から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 又は 2 記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 4】 (A) 成分が、(a₁) その中に存在するフェノール性水酸基の一部の水素原子がアルコキシアルキル基の中から選ばれる少なくとも 1 種の酸解離性基で置換されたポリヒドロキシスチレンと、(a₂) その中に存在するフェノール性水酸基の一部の水素原子が第三級アルコキシカルボニル基、第三級アルキル基及び環状エーテル基の中から選ばれる少なくとも 1 種の酸解離性基で置換されたポリヒドロキシスチレンとの混合物からなる請求項 1、2 又は 3 記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 5】 (a₁) と (a₂) との混合比が質量比で 2 : 8 ないし 9 : 1 である請求項 4 記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 6】 (C) 成分が、一般式



(式中の X は 2 ~ 4 個の水酸基をもち、かつ酸素原子で中断されていてもよい

炭化水素基から少なくとも2個の水酸基を除いた残基、 n は2～4の整数である）で表わされるジビニルエーテル化合物である請求項1ないし5のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項7】 一般式中の X が炭素数1～8の直鎖状又は枝分れ状アルキレン基又は炭素数4～6の脂環式基を有する炭素数6～8のアルキレン基である請求項6記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項8】 (D)成分が未置換又は水酸基で置換された飽和若しくは不飽和脂肪族カルボン酸、脂環式カルボン酸及び芳香族カルボン酸の中から選ばれた少なくとも1種である請求項1ないし7のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項9】 未置換又は水酸基で置換された飽和若しくは不飽和脂肪族カルボン酸、脂環式カルボン酸及び芳香族カルボン酸が、マレイン酸、マロン酸、ドデカン酸及びサリチル酸である請求項8記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項10】 (E)成分が第二級又は第三級脂肪族アミンである請求項1ないし9のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項11】 第二級又は第三級脂肪族アミンがジアルカノールアミン又はトリアルカノールアミンである請求項10記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項12】 請求項1ないし11のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物を基板上に塗布し、乾燥してレジスト膜を設ける工程、マスクパターンを介して上記レジスト膜を露光させる工程、露光後のレジスト膜を加熱処理する工程、次いでレジスト膜をアルカリ現像してレジストパターンを形成する工程、このレジストパターンを加熱してフローさせることによりレジストパターンサイズを現像直後のサイズより縮小させる工程からなるレジストパターン形成方法。

【請求項13】 単位温度当りの寸法変化量が $15\text{ nm}/^{\circ}\text{C}$ 以下のレジストパターンを形成させる請求項12記載のレジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、解像性及び経時安定性が良好で、かつサーマルフロープロセスによ

り、単位温度当りのサイズの変化量が小さくコントロールされたレジストパターンを与えるポジ型レジスト組成物及びそれを用いてレジストパターンを形成する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

最近、感光剤としてナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、基材樹脂としてノボラックを用いた従来の非化学増幅型のポジ型レジストに比べて、解像性や感度に優れることから、多数の化学増幅型ポジ型レジストが提案されており、既にデザインルール0.25～0.18 μ mプロセスで実用に供されている。

他方、半導体素子については、集積度を大きくする傾向が高まり、デザインルール0.15 μ m付近のLSIの量産が進められるに伴って、KrFエキシマ用レジストとして、0.12～0.18 μ m程度のラインアンドスペースパターン、ホールパターン、孤立パターンなどの各種レジストパターンが要望されるようになってきた。

【0003】

ところで、化学増幅型のポジ型レジストにジビニルエーテル化合物を添加したいわゆるクロスリンタイプのレジストが知られている（特開平6-148889号公報、特開平6-230574号公報、特開平8-62844号公報及び特開平9-274320号公報）。

【0004】

このレジストは基板上に塗布、乾燥してレジスト膜を形成する際（プレバーク）に、ジビニルエーテル化合物と基材樹脂成分が熱架橋し、次いで露光とこれに続く加熱処理により、酸発生剤から発生した酸が、酸解離性基及びプレバークの際に形成された架橋を分解するため、アルカリ現像液に対する露光部と未露光部のコントラストが向上し、高解像性及び耐ドライエッチング性が優れたレジストパターンを与える。

【0005】

しかしながら、このようなクロスリンタイプの化学増幅型のポジ型レジストには、レジスト組成物調製時の解像性、レジストパターン形状、感度などが数時間

から数日間経過後には劣化するという欠点がある。

【0006】

また、最近、通常の露光、露光後加熱、現像のリソグラフィープロセスを経てレジストパターンを形成した後、レジストパターンを加熱によりフローさせ、現像後のレジストパターンサイズより微細化したレジストパターンを形成させるプロセス、いわゆるサーマルフロープロセスが提案されている（特開2000-188250号公報）。

【0007】

このサーマルフロープロセスは、既存のレジスト材料を用いて微細化を行なうことができ、高額な投資を行わずに微細化の要求にこたえることができるという長所があるが、現像後のレジストパターンを加熱によりフローさせ、レジストパターンを小さくする際、温度におけるレジストパターンサイズの変化量のコントロールがむずかしいという問題があり、これに適合した化学増幅型レジストは得られていないのが現状である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情のもとで、解像性及び耐エッチング性に優れ、サーマルフロープロセスにより単位温度当りの寸法変化量が小さいレジストパターンを与えることができ、かつ経時安定性の良好なポジ型レジスト組成物を提供することを目的としてなされたものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、化学増幅型のポジ型レジスト組成物について鋭意研究重ねた結果、特定の基材樹脂成分に、架橋性ジビニルエーテル化合物、特定の原子から構成される有機カルボン酸及び有機アミンを含ませることにより、解像性及び経時安定性が良好で、耐エッチング性に優れ、サーマルフロープロセスにより単位温度当りの寸法変化量が小さいレジストパターンを与えるポジ型レジスト組成物が得られることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0010】

すなわち、本発明は、（A）その中に存在するフェノール性水酸基若しくはカルボキシル基の少なくとも一部の水素原子が酸解離性基で置換されたヒドロキシスチレン系共重合体の少なくとも1種からなる基材樹脂成分、（B）放射線の照射により酸を発生する化合物、（C）架橋性ジビニルエーテル化合物、（D）炭素原子と酸素原子と水素原子のみから構成された有機カルボン酸及び（E）有機アミンを含有してなるポジ型レジスト組成物、及び上記ポジ型レジスト組成物を基板上に塗布し、乾燥してレジスト膜を設ける工程、マスクパターンを介して上記レジスト膜を露光させる工程、露光後のレジスト膜を加熱処理する工程、次いでレジスト膜をアルカリ現像してレジストパターンを形成する工程、このレジストパターンを加熱してフローさせることによりレジストパターンサイズを現像直後のサイズより縮小させる工程からなるレジストパターン形成方法を提供するものである。

【 0 0 1 1 】

【発明の実施の形態】

本発明の化学増幅型ポジ型レジスト組成物は、（A）その中に存在するフェノール性水酸基若しくはカルボキシル基の少なくとも一部の水素原子が酸解離性基で置換されたヒドロキシスチレン系共重合体の少なくとも1種からなる基材樹脂成分を含むものである。

【 0 0 1 2 】

この（A）成分の基材樹脂成分は、酸解離性基がアルカリ対する溶解抑制能を有し、露光前はアルカリに対して不溶であるが、露光後、露光部では酸発生剤から発生した酸の作用により酸解離性基が解離し、アルカリ水溶液への溶解度が増大する。この酸解離性基については特に制限はないが、酸解離性、耐熱性、パターン形状を考慮すると低級アルコキシアルキル基、第三級アルコキシカルボニル基、第三級アルコキシカルボニルアルキル基、第三級アルキル基及び環状エーテル基などが好ましい。

【 0 0 1 3 】

この低級アルコキシアルキル基としては、例えば1-エトキシ-1-エチル基、1-メトキシ-1-プロピル基など、第三級アルコキシカルボニル基としては

、例えば *tert*-ブトキシカルボニル基、*tert*-アミルオキシカルボニル基など、第三級アルコキシカルボニルアルキル基としては、例えば *tert*-ブトキシカルボニルメチル基、*tert*-ブトキシカルボニルエチル基、*tert*-アミルオキシカルボニルメチル基、*tert*-アミルオキシカルボニルエチル基など、第三級アルキル基としては、例えば *tert*-ブチル基、*tert*-アミル基など、環状エーテル基としては、例えばテトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基などがある。

【0014】

したがって、(A)の基材樹脂成分としては、例えば水酸基の10～60%の水素原子が低級アルコシアルキル基、第三級アルコキシカルボニル基、第三級アルコキシカルボニルアルキル基、環状エーテル基から選ばれる少なくとも1つの酸解離性基で置換されたポリヒドロキシスチレンなどがある。この中で好ましいのは、水酸基の10～60%の水素原子が1-エトキシエチル基で置換されたポリヒドロキシスチレン、水酸基の10～60%の水素原子が *tert*-ブトキシカルボニル基で置換されたポリヒドロキシスチレン、水酸基の10～60%の水素原子が *tert*-ブトキシカルボニルメチル基で置換されたポリヒドロキシスチレン、水酸基の10～60%の水素原子が *tert*-ブチル基で置換されたポリヒドロキシスチレン、水酸基の10～60%の水素原子がテトラヒドロピラニル基で置換されたポリヒドロキシスチレンである。

【0015】

また、水酸基の水素原子が第三級アルキルオキシカルボニル基、第三級アルキル基及び環状エーテル基から選択される酸解離性基で置換されたヒドロキシスチレン単位10～49モル%、水酸基の水素原子がアルコシアルキル基で置換されたヒドロキシスチレン単位10～49モル%及びヒドロキシスチレン単位2～80モル%の共重合体が挙げられる。このようなものとしては、水酸基の水素原子が *tert*-ブトキシカルボニル基で置換されたヒドロキシスチレン単位10～49モル%、水酸基の水素原子が1-エトキシエチル基で置換されたヒドロキシスチレン単位10～49モル%及びヒドロキシスチレン単位2～80モル%の共重合体、水酸基の水素原子が *tert*-ブチル基で置換されたヒドロキシスチ

レン単位 1 0 ~ 4 9 モル%、水酸基の水素原子が 1 - エトキシエチル基で置換されたヒドロキシスチレン単位 1 0 ~ 4 9 モル%及びヒドロキシスチレン単位 2 ~ 8 0 モル%の共重合体、水酸基の水素原子がテトラヒドロピラニル基で置換されたヒドロキシスチレン単位 1 0 ~ 4 9 モル%、水酸基の水素原子が 1 - エトキシエチル基で置換されたヒドロキシスチレン単位 1 0 ~ 4 9 モル%及びヒドロキシスチレン単位 2 ~ 8 0 モル%の共重合体などが挙げられる。

【 0 0 1 6 】

さらに、カルボキシル基の水素原子が酸解離性基で置換された（メタ）アクリル酸エステル単位とヒドロキシスチレン単位とスチレン単位を含む重合体の例としては、カルボキシル基の水素原子が *tert* - ブチル基で置換された（メタ）アクリル酸エステル単位 2 ~ 3 0 モル%とヒドロキシスチレン単位 4 0 ~ 8 0 モル%とスチレン単位 1 0 ~ 4 0 モル%を含む重合体、カルボキシル基の水素原子が 1 - エチルシクロヘキシル基で置換された（メタ）アクリル酸エステル単位 2 ~ 3 0 モル%とヒドロキシスチレン単位 4 0 ~ 8 0 モル%とスチレン単位 1 0 ~ 4 0 モル%を含む重合体などが挙げられる。これらの重合体又は共重合体の質量平均分子量としては、2 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0、好ましくは 5 0 0 0 ~ 2 5 0 0 0 である。また、分子量分布 (M_w/M_n) は 1. 0 ~ 5. 0、好ましくは 1. 0 ~ 2. 0 である。

【 0 0 1 7 】

これらの重合体又は共重合体は単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。この場合、(a_1) その中に存在するフェノール性水酸基の一部の水素原子がアルコキシアルキル基の中から選ばれる少なくとも 1 種の酸解離性基で置換されたポリヒドロキシスチレンと、(a_2) その中に存在するフェノール性水酸基の一部の水素原子が第三級アルコキシカルボニル基、第三級アルキル基及び環状エーテル基の中から選ばれる少なくとも 1 種の酸解離性基で置換されたポリヒドロキシスチレンとの混合物からなり、(a_1) と (a_2) との混合比が質量比で 2 : 8 ないし 9 : 1、特に 4 : 6 ないし 9 : 1 のものが好ましい。

【 0 0 1 8 】

このようなものとしては、水酸基の 1 0 ~ 6 0 % の水素原子が 1 - エトキシエ

チル基で置換されたポリヒドロキシスチレンと水酸基の 10～60%の水素原子が *tert*-ブトキシカルボニル基で置換されたポリヒドロキシスチレン、水酸基の 10～60%の水素原子が *tert*-ブチル基で置換されたポリヒドロキシスチレン、又は水酸基の 10～60%の水素原子がテトラヒドロピラニル基で置換されたポリヒドロキシスチレンとの混合物などが挙げられる。

【0019】

また、本発明の化学増幅型ポジ型レジスト組成物においては、(B)放射線の照射により酸を発生する化合物（以下酸発生剤と称する）としては、従来化学増幅型ホトレジストにおいて使用される公知の酸発生剤の中から適宜選択して用いることができるが、特に好ましいのはジアゾメタン系酸発生剤、炭素数 1～15 のフルオロアルキルスルホン酸イオンのオニウム塩である。

【0020】

このジアゾメタン類の例としては、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタンなどを挙げることもできる。

また、このようなオニウム塩の例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネートなどを挙げることもできるが、特にジフェニルヨードニウムビス(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネートが好ましい。

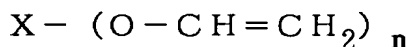
【0021】

この(B)成分の酸発生剤は、単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。その含有量は、前記(A)成分 100質量部に対し、通常 1～20質量部の範囲で選ばれる。この酸発生剤が 1質量部未満では像形成ができにく

いし、20質量部を超えると均一な溶液とならず、保存安定性が低下する。

【0022】

本発明においては、(C)成分として架橋性ジビニルエーテル化合物を含有させることが必要であるが、このものはレジスト基板上に塗布し、乾燥してレジスト膜を形成する際、基材樹脂成分と熱架橋するものであればよく、特に制限はない。特に好ましいのは(C)成分が、一般式



(式中のXは2～4個の水酸基をもち、かつ酸素原子で中断されていてもよい炭化水素基から少なくとも2個の水酸基を除いた残基、nは2～4の整数である)で表わされるジビニルエーテル化合物である。

【0023】

このXは、炭素数1～8の直鎖状又は枝分かれ状のアルキレン基又は炭素数4～6の脂環式基を有する炭素数6～8のアルキレン基である。このようなものとしては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1,3-ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、トリメチロールエタントリビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサジオールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテルなどを挙げることができる。

これらの中で特に好ましいのはシクロヘキサジメタノールジビニルエーテルのような脂環式基を有するアルキレングリコールのジビニルエーテルである。

【0024】

この(C)成分の架橋性ジビニルエーテル化合物は、前記(A)成分100質量部に対し、通常0.1～25質量部の範囲で選ばれ、好ましくは1～15質量部である。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【0025】

また、本発明における(D)成分として、炭素原子と酸素原子と水素原子のみ

から構成された有機カルボン酸を用いるが、これは含窒素置換基を含まないものであることが必要であり、未置換又は水酸基で置換された飽和若しくは不飽和脂肪族カルボン酸、脂環式カルボン酸及び芳香族カルボン酸の中から選ばれた少なくとも1種が用いられる。

【0026】

この飽和脂肪族カルボン酸としては、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、ドデカン酸、酪酸、イソ酪酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸などが、不飽和脂肪族カルボン酸としては、例えばアクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、3-ブテン酸、メタクリル酸、4-ペンテン酸、プロピオン酸、2-ブチン酸、マレイン酸、フマル酸、アセチレンカルボン酸などが、脂環式カルボン酸としては、例えば1, 1-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 1-シクロヘキシルジ酢酸などが、芳香族カルボン酸としては、例えばp-ヒドロキシ安息香酸、o-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-3-ニトロ安息香酸、2-ニトロ安息香酸、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、2, 5-ジヒドロキシ安息香酸、2, 6-ジヒドロキシ安息香酸、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸などがそれぞれ挙げられる。これらのうち、好ましいのは、マレイン酸、マロン酸、ドデカン酸及びサリチル酸である。

【0027】

この(D)成分の有機カルボン酸は、前記(A)成分100質量部に対し、通常0.01~5質量部、好ましくは0.05~1質量部の範囲で用いられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【0028】

本発明における(E)成分の有機アミンとしては、第二級又は第三級脂肪族アミンが好ましい。このようなものとしては、例えばジメチルアミン、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-tert-ブチルアミン、トリペンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタ

ノールアミン、トリブタノールアミンなどがある。これらの中で好ましいのは、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリブタノールアミンなどのジアルカノールアミン又はトリアルカノールアミンである。

【0029】

この(E)成分の有機アミンは、前記(A)成分100質量部に対し、通常0.01~1質量部、好ましくは0.05~0.7質量部の範囲で用いられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【0030】

本発明のポジ型レジスト組成物は、その使用に当って、上記各成分を溶剤に溶解した溶液の形で用いるのが好ましい。この際用いる溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンなどの環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【0031】

本発明組成物には、さらに所望により混和性のある添加物、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、可塑剤、安定剤、着色剤、界面活性剤などの慣用されているものを添加含有させることができる。

【0032】

次に、本発明のレジストパターンの形成は、公知のレジストパターン形成方法を用いて行うことができる。この形成方法としては、シリコンウエーハのような支持体上に、又は必要に応じ反射防止膜を設けた支持体上に、該レジスト組成物

の溶液をスピナーなどで塗布し、乾燥してレジスト膜を設ける工程、これにKrF露光装置などにより、KrFエキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して照射して像形成露光した後、加熱処理する工程、次いでこれを0.1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液などを用いて現像処理する工程、さらにこのレジストパターンを加熱してフローさせることにより、レジストパターンサイズを現像直後のサイズより縮小させる工程からなる。

本発明を好適に行うには、本発明のポジ型レジスト組成物を基板上に塗布し、乾燥してレジスト膜を設ける際、80～150℃で30～120秒間乾燥させる。

【0033】

次いで、露光後のレジストパターンをホットプレート上で90～150℃で30～120秒間、後加熱する。また、レジストパターンサイズを現像直後のサイズより縮小させるには、ホットプレート上で110～180℃の温度において、130～180秒間加熱する。

【0034】

本発明のポジ型レジスト組成物は、(C)成分としての架橋性ジビニルエーテル化合物を含むが、これにより経時安定性の低下を引き起こす。本発明においては、(D)成分及び(E)成分を併用することにより、経時変化の低下を抑制する。そして、サーマルフロー工程において、レジストパターンの架橋が進行して、高分子量化が起こり、高い耐ドライエッチング性が得られる上に、単位温度当りの寸法変化量が小さくコントロールされる。この単位温度当りの寸法変化量は15nm/℃以下、好ましくは5nm/℃以下である。

【0035】

【発明の効果】

本発明によると、経時安定性及び解像性が良好で、かつサーマルフロープロセスにより、単位温度当りのサイズの変化量が小さくコントロールされたレジストパターンを与えるポジ型レジスト組成物が得られる。

【0036】

【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0037】

なお、ポジ型レジスト組成物の物性はそれぞれ次のようにして求めた。

(1) 感度：

レジスト調整後、24時間経過後の試料をスピナーを用いて反射防止膜SWK-E X 2（東京応化工業社製、商品名）が0.12 μ mの膜厚に設けられたシリコンウエーハ上に塗布し、これをホットプレート上で90℃、90秒間乾燥して膜厚0.5 μ mのレジスト膜を得た。この膜に縮小投影露光装置FPA-3000EX3（キャノン社製）を用いて、KrFエキシマレーザー光をマスクを介して1 mJ / c m²ずつドーズ量を加え露光したのち、110℃、90秒間加熱処理し、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃で60秒間現像し、30秒間水洗して乾燥したとき、現像後の露光部の膜厚が0となる最小露光時間を感度としてmJ / c m²単位で測定した。

【0038】

(2) レジストパターン形状：

上記(1)の工程で得られるラインアンドスペース0.25 μ mレジストパターン形状をSEM（走査型電子顕微鏡）写真により評価した。矩形状のものをA、テーパー形状のものをB、トップが丸みを帯び裾引きの形状をCとして評価した。

【0039】

(3) 解像度：

上記(1)の工程により得られるラインアンドスペースパターンの限界解像度を調べた。

【0040】

(4) サーマルフロー特性：

上記(1)の工程で得られるコンタクトホール0.25 μ mレジストパターンを加熱し、0.15 μ mとしてフローレート（1℃当りのレジストパターンサイ

ズの変化量)をnm/℃で表わし、5nm/℃以下を◎、5を超え15nm/℃以下を○、15nm/℃を超える場合を×として評価した。

【0041】

(5) 経時安定性：

上記(1)～(3)工程において、試料をレジスト調製後、24日間経過後のものに代えた以外は、同様にして感度、レジストパターン形状及び解像度を調べた。

【0042】

実施例 1

水酸基の39%の水素原子が1-エトキシエチル基で置換された質量平均分子量10,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン75質量部と、水酸基の36%の水素原子がtert-ブトキシカルボニル基で置換された質量平均分子量10,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン25質量部の混合物に、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン5質量部、1,4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル5質量部、サリチル酸0.1質量部、トリエチルアミン0.2質量部を加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート490質量部に溶解し、孔径0.2μmのメンブランフィルターを用いてろ過し、ポジ型レジスト組成物を調製した。このものについての特性を表1に示す。

【0043】

実施例 2

実施例1において、水酸基の36%の水素原子がtert-ブトキシカルボニル基で置換された質量平均分子量10,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレンを用いずに、水酸基の39%の水素原子が1-エトキシエチル基で置換された質量平均分子量10,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレンのみを100質量部用いたこと以外は実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製した。このものについての特性を表1に示す。

【0044】

実施例 3

実施例 1 における樹脂混合物に代りに、水酸基の 3 9 % の水素原子が 1 - エトキシエチル基で置換された質量平均分子量 1 0 , 0 0 0 , 分散度 1 . 2 のポリヒドロキシスチレン 5 0 質量部、水酸基の 3 0 % の水素原子がテトラヒドロピラニル基で置換された質量平均分子量 1 0 , 0 0 0 、分散度 1 . 2 のポリヒドロキシスチレン 5 0 質量部の混合物を用いた以外は実施例 1 と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製した。このものについての特性を表 1 に示す。

【 0 0 4 5 】

実施例 4

実施例 1 における樹脂混合物の代りに、水酸基の 3 9 % の水素原子が 1 - エトキシエチル基で置換された質量平均分子量 1 0 , 0 0 0 、分散度 1 . 2 のポリヒドロキシスチレン 6 0 質量部、水酸基の 3 0 % の水素原子が t e r t - ブチル基で置換された質量平均分子量 1 0 , 0 0 0 、分散度 1 . 2 のポリヒドロキシスチレン 4 0 質量部の混合物を用いた以外は実施例 1 と同様にして、ポジ型レジスト組成物を調製した。このものについての特性を表 1 に示す。

【 0 0 4 6 】

実施例 5

実施例 1 における樹脂混合物の代りに、質量平均分子量 1 0 , 0 0 0 のヒドロキシスチレン 6 5 モル%とスチレン 2 0 モル%と t e r t - ブチルアクリレート 1 5 モル%の共重合体 6 0 質量部と、質量平均分子量 1 0 , 0 0 0 のヒドロキシスチレン 7 5 モル%とスチレン 2 0 モル%と t e r t - ブチルアクリレート 5 モル%の共重合体 4 0 質量部との混合物に代えた以外は実施例 1 と同様にして、ポジ型レジスト組成物を調製した。このものについての特性を表 1 に示す。

【 0 0 4 7 】

比較例 1

実施例 1 において、サリチル酸を用いなかったこと以外は、実施例 1 と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製した。このものの物性を表 1 に示す。

【 0 0 4 8 】

比較例 2

実施例 1 において、トリエチルアミンを用いなかったこと以外は、実施例 1 と

同様にしてポジ型レジスト組成物を調製した。このものの物性を表 1 に示す。

【0049】

比較例 3

実施例 2 において、サリチル酸を用いなかったこと以外は、実施例 2 と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製した。このものの物性を表 1 に示す。

【0050】

比較例 4

実施例 2 において、トリエチルアミンを用いなかったこと以外は、実施例 2 と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製した。このものの物性を表 1 に示す。

【0051】

比較例 5

実施例 1 において、1, 4 - シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテルを用いなかったこと以外は実施例 1 と同様にして、ポジ型レジスト組成物を調製した。このものの物性を表 1 に示す。

【0052】

【表 1】

		感 度 (mJ / cm^2)		レジストパターン 形 状		解 像 度 (μm)		サーマルフロー 特性
		(1)	(1')	(2)	(2')	(3)	(3')	
実 施 例	1	45	45	矩 形	矩 形	0.19	0.19	◎
	2	47	47	矩 形	矩 形	0.18	0.18	○
	3	45	45	矩 形	矩 形	0.19	0.19	◎
	4	45	45	矩 形	矩 形	0.20	0.20	◎
	5	25	25	矩 形	矩 形	0.19	0.19	◎
比 較 例	1	30	30	逆テーパ ー形状	逆テーパ ー形状	0.24	0.24	○
	2	20	33	台 形 状	台 形 状	0.25	0.25	○
	3	20	20	逆テーパ ー形状	逆テーパ ー形状	0.23	0.23	×
	4	18	28	台 形 状	台 形 状	0.23	0.23	×
	5	35	35	矩 形	矩 形	0.20	0.21	△

【0053】

表中の（１）と（１'）、（２）と（２'）及び（３）と（３'）とは同じ測定を２回繰り返した結果を示す。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 解像性及び耐エッチング性に優れ、サーマルフロープロセスにより単位温度当りの寸法変化量が小さいレジストパターンを与えることができ、かつ経時安定性の良好なポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 (A) その中に存在するフェノール性水酸基若しくはカルボキシ基の少なくとも一部の水素原子が酸解離性基で置換されたヒドロキシスチレン系共重合体の少なくとも1種からなる基材樹脂成分、(B) 放射線の照射により酸を発生する化合物、(C) 架橋性ジビニルエーテル化合物、(D) 炭素原子と酸素原子と水素原子のみから構成された有機カルボン酸及び(E) 有機アミンを含有してなるポジ型レジスト組成物とする。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000220239]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
氏 名	東京応化工業株式会社